1988-071932

DERWENT-WEEK: 199612

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Suspending agent for ag. synthetic resin

coating -

comprises di:urethane deriv. and fatty alcohol

oxy:alkylate

INVENTOR: BALBACH, G; DOCKER, H; DOECKER, H

PATENT-ASSIGNEE: BOEHME KG TH[BOHT] , BOEHME CHEM FAB KG TH[BOHT]

PRIORITY-DATA: 1987DE-3724573 (July 24, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-DATE LANGUAGE PUB-NO PAGES MAIN-IPC March 17, 1988 DE 3724573 C N/A 005 N/A DE 3854849 G February 15, 1996 N/A 000 C08K 005/00 January 25, 1989 EP 300240 A G 000 N/A G EP 300240 B1 January 3, 1996 C08K 005/00 007

DESIGNATED-STATES: DE FR GB IT NL DE FR GB IT NL

CITED-DOCUMENTS: A3...199113; DE 2054885 ; EP 210747 ; FR 1464572 ;

No-SR.Pub

APPLICATION-DATA:

APPL-DESCRIPTOR APPL-NO PUB-NO APPL-DATE 1987DE-3724573 DE 3724573C N/A July 24, 1987 DE 3854849G N/A 1988DE-3854849 June 29, 1988 DE 3854849G 1988EP-0110421 N/A June 29, 1988 DE 3854849G EP 300240 Based on N/A EP 300240A 1988EP-0110421 N/AJune 29, 1988 EP 300240B1 N/A 1988EP-0110421 June 29, 1988

9/13/05, EAST Version: 2.0.1.4

INT-CL (IPC): B01F017/42, C08K005/00 , C08K005/05 , C09D005/02 ,
C09D007/02 , D06N003/00 , C08K005/00 , C08K005:06 , C08K005:16

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3724573C

BASIC-ABSTRACT:

A suspending agent for the prodn. of aq. synthetic resin coating dispersions

comprises A) as known dissolved 0.5-4 wt.% of a diurethane

R-(O-CH2-CH2) n-O-C(O)-NH-R'-NH-C(O)-O-(CH2-CH2-O) n-R

and B) 0.1-0.5 wt.% fatty alcohol oxyalkylates R''-(O-CH2-CH(X))m-OH. In the

formulae R is (un)branched, (un)satd. 12-20C aliphatic hydrocarbyl; R' is

-(CH2)6-, (1) (2) or (3); n is an integer 60-80; R'' is (un)branched 6-20C

aliphatic hydrocarbyl; X is H or Me; m is an integer 5-15.

ADVANTAGE - An ecologically harmless suspending agent, esp. for coating

textiles; the coating dispersions satisfy all requirement regarding use in coating machines.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 300240B

EOUIVALENT-ABSTRACTS:

Suspending agent for producing aqueous plastics dispersions for coating

purposes which contains 0.5-4 weight percent of a <u>diurethane</u> of the general

formula (I) whereby R1 = aliphatic hydrocarbon residue, branched or linear,

saturated or unsaturated with a carbon number of 12-20. R2 = -(CH2)6-, (II),

(III), (IV). n = whole number from 60-80, dissolved in water, characterised in

that added to it is 0.1-0.5 percent by weight fatty alcohol oxalkylates of the

general formula (V), whereby R3 = aliphatic hydrocarbon residue, branched or

unbranched, with a total carbon number of 6-20; X = H or CH3; N = whole number

of 5-15, and that it contains exclusively water as the solvent.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0 Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SUSPENSION AGENT AQUEOUS SYNTHETIC RESIN COATING

COMPRISE DI

URETHANE DERIVATIVE FATTY ALCOHOL OXY ALKYLATE

DERWENT-CLASS: A82 A87 E17 F06 G02

CPI-CODES: A05-G03; A08-S05; A12-B01A; E10-A12C; E10-E04M3; F03-E01;

G02-A02B;

G02-A05;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

G013 G014 G015 G019 G100 H401 H481 H5 H584 H589

L462 L463 L499 M121 M132 M150 M210 M216 M220 M221

M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M272

M281 M282 M311 M312 M313 M315 M321 M323 M331 M332

M342 M383 M391 M393 M414 M416 M510 M520 M531 M532

M540 M620 M782 M903 M904 Q130 Q322 Q332 Q616 R023

R024

Markush Compounds

198811-A4101-M 198811-A4102-M

Registry Numbers

3102R

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1455U; 2020U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0013 0206 0224 3000 0069 0228 0239 1279 1283 1588 1602 1606

2002 2014 2022 2178 2197 2198 2207 2218 2236 2272 2276 2277 2430 2434 2504 2528

2541 2572 2573 2585 2607 2609 2718 2723 2819

Multipunch Codes: 014 028 03& 038 039 041 046 047 06- 11& 141 147 15-198 20-

200 231 240 250 308 31- 310 311 315 318 324 325 336 359 393 397 431

436 44& 440

45- 477 481 483 532 536 541 545 546 549 575 583 589 664 688 720 721 724

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1988-032285

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

[®] Patentschrift ⊕ DE 3724573 C1

(51) Int. Cl. 4: C 08 K 5/05

C 09 D 7/02 C 09 D 5/02 B 01 F 17/42 D 06 N 3/00 // (C08J 3/06, C08K 5:16)



DEUTSCHES PATENTAMT (21) Aktenzeichen:

P 37 24 573.2-43

2 Anmeldetag:

24. 7.87

Offenlegungstag:

Veröffentlichungstag

der Patenterteilung:

17. 3.88

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Dr. Th. Böhme KG Chem. Fabrik GmbH & Co, 8192 Geretsried, DE

(74) Vertreter:

Empl, K., Dipl.-Ing.; Fehners, K., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München (72) Erfinder:

Balbach, Günter, Dr., 8190 Wolfratshausen, DE; Döcker, Horst, 8192 Geretsried, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

> 22 29 108 **DE-PS** DE-PS 20 07 971 12 42 858 **DE-AS**

(5) Suspendiermittel zur Herstellung wässriger Kunststoffdispersionen

Ein Suspendiermittel zur Herstellung von wäßrigen Kunststoffdispersionen für Beschichtungszwecke, z. B. für die textile Beschichtung, enthält neben 0,5-4 Gewichtsprozent eines bekannten Diurethans als Verdickungsmittel, noch zusätzlich 0,1-0,5 Gewichtsprozent eines Fettalkoholoxalkylates der allgemeinen Formel:

R₃ = aliphatischer Kohlenwasserstoffrest, verzweigt oder unverzweigt, mit einer Gesamtkohlenstoffzahl von 6-20 $X = H oder CH_3$

n = ganze Zahl von 5-15.

Die mit dem erfindungsgemäßen Suspendiermittel hergestellten wäßrigen Kunststoffdispositionen zeichnen sich durch ihre hohe Stabilität, ausgezeichnete Verarbeitungsfähigkeit sowie durch ihre Umweltfreundlichkeit aus, da beim Trocknungsprozeß der Beschichtung keine toxischen Stoffe entweichen.

Patentanspruch

Suspendiermittel zur Herstellung wäßriger Kunststoffdispersionen für Beschichtungszwecke, welche 0,5-4 Gew.-% eines Diurethans der allgemeinen Formel:

wobei bedeutet:

10

15

20

25

30

35

40

45

R₁ = aliphatischer Kohlenwasserstoffrest, verzweigt oder linear, gesättigt oder ungesättigt mit einer Kohlenstoffzahl von 12-20

$$R_2 = -(CH_2)_6 - CH_2 - CH_3$$

n = ganze Zahl von 60-80 in Wasser gelöst, enthalten,

dadurch gekennzeichnet, daß 0,1-0,5 Gew.-% von Fettalkoholoxalkylaten der allgemeinen Formel:

$$R_3 = \begin{pmatrix} X \\ 1 \\ O = CH_2 = CH \end{pmatrix}_n = OH$$

wobei bedeutet:

R₃ = aliphatischer Kohlenwasserstoffrest, verzweigt oder unverzweigt, mit einer Gesamtkohlenstoffzahl von 6-20

 $X = H \text{ oder } CH_3$

n = ganze Zahl von 5-15

zugesetzt werden.

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Suspendiermittel zur Herstellung wäßriger Kunststoffdispersionen nach dem Oberbegriff des Patentanspruches.

Die Herstellung stabiler, wäßriger Kunststoffdispersionen ausgehend von wasserunlöslichen Kunststoffpulvern mit Hilfe von Suspendiermitteln wird seit langer Zeit für die verschiedensten Zwecke durchgeführt. Aus der IT-PS 3 01 282 ist es bekannt, für die Stabilisierung wäßriger Kunststoffdispersionen verschiedene wasserlösliche Polymere einzusetzen. Bei Verwendung von Salzen polymerer Carbonsäuren wird dadurch eine bessere Benetzung der Kunststoffoberfläche erzielt und mit der durch die polymeren Carbonsäuren bewirkten Viskositätserhöhung eine Sedimentation des Kunststoffpulvers verhindert, so daß insgesamt eine gute Dispergierung des Kunststoffpulvers im Wasser erfolgt.

Dieses bekannte Verfahren läßt sich — wie in der DE-AS 12 42 858 beschrieben — dadurch verbessern, daß Copolymerisate der Acryl- und Methacrylsäure mit Acrylsäureamid eingesetzt werden.

Auch wenn die so hergestellten Kunststoffdispersionen lagerstabil sind, entsprechen sie jedoch nicht immer den Anforderungen an die Entmischungsbeständigkeit, wie sie beispielsweise für das Aufbringen auf Substrate mittels moderner Auftragsaggregate bei hoher Laufgeschwindigkeit verlangt werden.

In der DE-PS 20 07 971 und DE-PS 22 29 108 wird beschrieben, daß sich diese Nachteile vermeiden lassen, wenn das Suspendiermittel, mit dem die wäßrigen Kunststoffdispersionen hergestellt werden, neben den Salzen polymerer Carbonsäuren als Verdicker, zusätzlich freie Fettsäure in feinstverteilter Form enthält.

Alle aus dem Stand der Technik bekannten Suspendiermittel sind anionenaktiv. Die beispielsweise bei der textilen Verarbeitung notwendige Wasserfestigkeit der fertigen Beschichtungen wird dadurch erreicht, daß die als Verdicker eingesetzten Salze leicht flüchtiger Basen beim Trockenprozeß die Base gasförmig abspalten und dabei die wasserunlösliche Säure des aktiven anionischen Molekülteils des Salzes zurücklassen. Die beim Trockenprozeß verdampfenden Basen, wie beispielsweise Ammoniak, Methylamin, Morpholin oder Trimethylamin, sind toxisch. So ergibt sich beispielsweise aus der MAK-Liste der Deutschen Forschungsgemeinschaft ein MAK-Wert für Ammoniak von 50 ppm, für Morpholin von 20 ppm, für Methylamin und Trimethylamin von 10 ppm. Bei der Verarbeitung der mit den bekannten Suspendiermitteln hergestellten wäßrigen Kunststoffdispersionen ist es dabei unvermeidlich, daß diese toxischen Basen in die Luft des Arbeitsraumes gelangen. Werden

die wäßrigen Kunststoffdispersionen bestimmungsgemäß für die Beschichtung zur Film- bzw. Kleberpunktbildung erhitzt, dann entweichen die flüchtigen toxischen Basen vollständig und werden mit der Abluft der Heizkanäle ins Freie geblasen. Zur Vermeidung dieses Nachteils müssen daher aufwendige und kostenintensive Abgasreinigungsanlagen installiert werden.

Aus der DE-OS 20 54 885 ist es nun bekannt, daß die als Umsetzungsprodukte von Fettalkoholen und Ethylenoxid oder Propylenoxid mit Diisocyanaten erhaltenen Diurethane auch für die Herstellung von Emulsionsverdickungen für Farbpasten in der Textildruckerei verwendet werden können. Die vorbeschriebenen Emulsionen und Dispersionen weisen allerdings einen wesentlich geringeren Teilchendurchmesser als die Kunststoffpulver auf, die heute zur Herstellung von Sekundärdispersionen verwendet werden.

Wie Versuche mit den bekannten Diurethanen zeigten, weisen sie durchweg eine gute Netzwirkung für die Kunststoffobersläche auf. Die mit den Diurethanen hergestellten wäßrigen Sekundärdispersionen von Kunststoffpulvern mit einer hauptsächlichen Kornfraktion von 10 µm bis 80 µm haben jedoch die Eigenschaften von fast newtonschen Flüssigkeiten. Dispersionen mit newtonschem Fließverhalten erfüllen jedoch die Forderungen, die mit dem Auftrag von Kunststoffdispersionen auf ein Substrat, beispielsweise mittels einer Rakel, durch Beschichtung mittels Walzen, durch Aufsprühen, durch Tiefdruck oder durch Rotationssiebdruck gestellt werden, nicht. Wird beispielsweise die Viskosität der erhaltenen Kunststoffpaste durch eine geringe Konzentration der Diurethane so niedrig gehalten, wie sie für die Verarbeitung auf schnellaufenden Maschinen erforderlich ist, dann tritt eine Sedimentation des Kunststoffs beim Lagern der Pasten auf. Auch reicht bei Verwendung von Diurethanen als Verdickungsmittel die Wasserretention nicht mehr aus, um ein "Trockenlaufen" der Beschichtungsmassen auf den Maschinen zu verhindern. Durch die geringe Wasserretention wird nämlich infolge der bei der Verarbeitung auftretenden hohen Scherkräfte das Wasser aus der Dispersion ausgepreßt, bis letztendlich eine feste krümelige Masse zurückbleibt, die für die Beschichtungen unbrauchbar ist.

15

Zwar lassen sich unter Verwendung der bekannten Diurethane stabile wäßrige Kunststoffpasten herstellen, wenn man die Diurethankonzentration erhöht, jedoch sind derart hergestellte Kunststoffpasten für eine bestimmungsgemäße Verarbeitung wegen ihrer zu hohen Viskosität nicht geeignet, da insbesondere infolge der bei mechanischer Beanspruchung größer werdenden Scherkräfte das "Trockenlaufen" der Kunststoffpasten auf den Maschinen noch schneller erfolgt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Suspendiermittel zur Herstellung wäßriger Kunststoffdispersionen für Beschichtungszwecke, beispielsweise für die textile Beschichtung, zu schaffen, das umweltfreundlich ist und zugleich alle Forderungen für eine gute Verarbeitbarkeit der Kunststoffdispersionen auf den Beschichtungsmaschinen erfüllt.

Ein diese Aufgabe lösendes Suspendiermittel zur Herstellung wäßriger Kunststoffdispersionen ist in dem Patentanspruch gekennzeichnet.

Erfindungsgemäß läßt sich eine stabile wäßrige Kunststoffdispersion, die umweltfreundlich ist und die alle Forderungen für eine gute Verarbeitbarkeit erfüllt, dadurch herstellen, daß für die Dispergierung ein Suspendiermittel eingesetzt wird, welches 0,5-4 Gew.-% eines bekannten Diurethans der allgemeinen Formel:

wobei bedeutet:

R₁ = aliphatischer Kohlenwasserstoffrest, verzweigt oder linear, gesättigt oder ungesättigt mit einer Kohlenstoffzahl von 12-20

$$R_2 = -(CH_2)_6 - CH_2 - CH_3$$

$$n = \text{ganze Zahl von } 60-80$$

in Wasser gelöst, enthält und dem 0,1 - 0,5 Gew.-% Fettalkoholoxalkylate der allgemeinen Formel:

$$R_3 - \begin{pmatrix} X \\ O - CH_2 - CH \end{pmatrix}_n - OH$$

wobei bedeutet:

R₃ = aliphatischer Kohlenwasserstoffrest, verzweigt oder unverzweigt, mit einer Gesamtkohlenstoffzahl

 $X = H \text{ oder } CH_3$ n = ganze Zahl von 5-15

zugesetzt sind.

25

. 30

Der erfindungsgemäße Zusatz der Fettalkoholoxalkylate zu den bekannten Diurethanen ergibt ein Suspendiermittel, mit dem stabile, gut auf den Beschichtungsmaschinen verarbeitbare und umweltfreundliche wäßrige Kunststoffdispersionen für Beschichtungszwecke herstellbar sind. Durch den erfindungsgemäßen Zusatz der Fettalkoholoxalkylate zu den Diurethanen wird es ermöglicht, Kunststoffpasten herzustellen, die einerseits aufgrund ihrer niedrigen Viskosität für eine Verarbeitung auf den Beschichtungsmaschinen geeignet sind und bei denen andererseits trotz der niedrigen Viskosität keine Sedimentation der Kunststoffe beim Lagern erfolgt. Besonders überraschend war es, daß aus solchen wäßrigen Kunststoffdispersionen vollkommen wasserfeste Filme und Kleberpunkte auf dem Substrat herstellbar sind, obwohl die hydrophilen Dispergiermittel in den getrockneten Beschichtungen erhalten bleiben.

Die mit dem erfindungsgemäßen Suspendiermittel hergestellten wäßrigen Kunststoffdispersionen sind in besonderem Maße für die bekannten Beschichtungszwecke geeignet, da die Viskosität der gebrauchsfertigen wäßrigen Kunststoffdispersion so niedrig ist, daß sie durch eine Pumpe gefördert und filtriert werden kann und auch aufgrund der niedrigen Viskosität die Beanspruchung von Maschinenteilen begrenzt ist. Einerseits wird bei Anwendung der wäßrigen Kunststoffdispersionen ein unerwünschtes Durchschlagen der Beschichtungsmasse nach dem Auftrag auf ein beispielsweise textiles Substrat verhindert, andererseits jedoch eine ausgezeichnete Verankerung auf dem Substrat erzielt. Wird beispielsweise mit dem Punktdruckverfahren die Kunststoffdispersion auf das Substrat aufgetragen, erhält man eine scharfe Begrenzungslinie für die beschichtete Fläche. Vollflächige Beschichtungen zeichnen sich dadurch aus, daß sich die Oberflächen nach dem Auftrag selbständig glätten.

Da das erfindungsgemäße Suspendiermittel neben Wasser als Lösungsmittel nur nichtionogene Tenside enthält, verdampfen beim Trocknungsprozeß im Gegensatz zur Verwendung von bekannten Suspendiermitteln keine toxischen Stoffe, so daß das erfindungsgemäße Suspendiermittel auch äußerst umweltfreundlich ist.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einiger Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

Es wird ein "Stammansatz" hergestellt, welcher 20 Gewichtsteile eines Diurethans aus einem Umsetzungsprodukt von 1 mol linearem aliphatischem Alkohol der Kettenlängen $C_{12}-C_{18}$ mit 60 mol Ethylenoxid und Hexamethylendiisocyanat in stöchiometrischem Verhältnis gelöst in 80 Gewichtsteilen Wasser enthält.

Die vorstehend definierten Diurethane werden durch chemische Reaktion von Diisocyanaten und Umsetzungsprodukten von Ethylenoxid mit aliphatischen Alkoholen unter den üblichen Bedingungen der Urethanbildung hergestellt (z. B. Vieweg Höchtlen, Kunststoffhandbuch Band VII. "Polyurethane", Carl Hanser Verlag, München 1966). Die Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit aliphatischen Alkoholen werden ebenfalls nach bekannten Methoden hergestellt (z. B. A. M. Paquin, Epoxidverbindungen, Springerverlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1958).

Ein Suspendiermittel für Kunststoffpulver wird folgendermaßen gemischt:

12,5 Gewichtsteile Stammansatz 87 Gewichtsteile Wasser

werden bei Zimmertemperatur verrührt. Dann werden 0,5 Gewichtsteile eines Umsetzungsproduktes von 1 mol linearem Alkohol der Kettenlänge C₁₂—C₁₈ mit 10 mol Ethylenoxid zugesetzt und verrührt. Zu diesen 100 Gewichtsteilen Dispergiermittel werden 7 Gewichtsteile eines handelsüblichen flüssigen Sulfonamidweichmachers unter Rühren zugefügt und anschließend 40 Gewichtsteile eines handelsüblichen Copolyamidpulvers der Korngrößenverteilung 0—80 µm unter Rühren eingestreut. Es entsteht eine glatte Paste, die sich ohne Schwierigkeiten auf schnellaufenden Rotationssiebdruckmaschinen zu Punktbeschichtungen auf Textilien verarbeiten läßt. Auch bei längerem Laufen der Maschinen wird kein Trockenlaufen der Pasten beobachtet. Die erhaltenen Gewebe eignen sich als Einlagestoffe für die Konfektion. Die Haftung wird durch eine Feinwäsche oder eine chemische Reinigung nicht vermindert.

Ein Muster der Paste wurde drei Wochen gelagert. Es trat keine Sedimentation auf.

Beispiel 2

Eine Aluminiumhydroxiddispersion wird nach folgender Rezeptur hergestellt:

10 Gewichtsteile Stammansatz, wie in Beispiel 1 beschrieben, und 89,5 Teile Wasser werden bei Zimmertemperatur verrührt. Dann werden 0,5 Gewichtsteile eines Umsetzungsproduktes von 1 mol linearem aliphatischem Alkohol der Kettenlänge C₁₂—C₁₈ mit 10 mol Ethylenoxid zugesetzt und verrührt.

In die entstehenden 100 Teile Dispergiermittel werden 30 Gewichtsteile Aluminiumhydroxid Hydrargillit der Korngrößenverteilung 5 µm bis 50 µm unter Rühren eingestreut. Es entsteht eine glatte Paste.

In einem zweiten Gefäß wird folgende Mischung angesetzt:

65 12,5 Gewichtsteile des Stammansatzes entsprechend Beispiel 1, 87 Gewichtsteile Wasser.

Bei Zimmertemperatur wird gut verrührt und dann 0,5 Gewichtsteile eines Umsetzungsproduktes von 1 mol 9/13/05, EAST Version: 2.0.1.4

PS 37 24 573

linearem aliphatischem Alkohol der Kettenlänge C₁₆—C₁₈ mit 10 mol Ethylenoxid zugesetzt und eingerührt. Unter ständigem Rühren werden in 100 Gewichtsteile der erhaltenen Lösung 40 Gewichtsteile Hochdruck-Polyethylen-Pulver der Korngrößenverteilung 5 µm bis 30 µm eingebracht.

100 Gewichtsteile der Aluminiumhydroxiddispersion werden mit 100 Gewichtsteilen der Polyethylendispersion gemischt. Es wird eine glatte Paste erhalten, welche mit einer Rakelstreichanlage auf die Rückseite eines textilen Teppichbodens aufgebracht wird. Die Gewichtszunahme nach dem Trocknen beträgt 500 g/m². Die Beschichtung ist teilweise in den Teppichboden eingedrungen, ohne nach oben durchzuschlagen. So wird ein erwünschter Versteifungseffekt erhalten, ohne Veränderung der Oberfläche. Der Teppichboden kann thermisch bleibend verformt werden. Durch Zusatz von Aluminiumhydroxid erhält man eine selbstverlöschende Beschichtung.

– Leerseite –